

#404

Japan Patent Dept.

Publicized Report of Patent

No. H3-5366

Date of publicizing: Jan. 11, 1991.

Int. Cl.	Distinguishing No.	Adjustment No. in Office
C 04 B 35/48	Z	7412-4G
41/88	U	7412-4G

Request for examination: Pending

Number of requested claims: 1

Name of invention: Manufacturing method for a colored zirconia sintered body

Application number: No. H 1-138217

Application date: May 31, 1989

Inventor: Kazuhiro Tsuchiya

Yamaha K.K., 10-1, Nakazawacho, Hamamatsu-shi, Shizuoka

Applicant: Yamaha K.K., 10-1

Nakazawacho, Hamamatsu-shi, Shizuoka

Assigned representative: Masatake Shiga, patent attorney (and 2 others)

#### Detailed report

##### 1. Name of utility idea

Manufacturing method for a colored zirconia sintered body

##### 2. Sphere of patent request

(Claim 1)

Claim 1 is concerning a manufacturing method for a colored zirconia sintered body which has the following characteristic. A molded zirconia body is immersed in an acid solution where a metal for coloring has been dissolved, and the metal for coloring is impregnated in the zirconia molded body. Then this is sintered.

##### 3. Detailed explanation of the invention

(Field of industrial use)

This invention is concerning a manufacturing method for a colored zirconia sintered body which suitable for surface materials such as kitchen counters, tables; clock faces, or reinforcements for various sports products such as golf spikes, ski tops, etc. It is a method of obtaining excellent mechanical and physical properties with uniform color by an easy and inexpensive method.

(Prior art)

In general, colored sintered zirconia parts have been manufactured by the following method. A coloring agent which consists of metal oxide such as chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), nickel oxide ( $\text{NiO}$ ), cobalt oxide ( $\text{CoO}$ ), or vanadium oxide ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) is added to zirconia in accordance with the desired color. After the oxide is mixed in, it is sintered (Japan patent No. S 59-105055, No. S 62-59571).

(Problem that this invention tries to solve)

However, according to this method, since the coefficient of thermal expansion or the elastic constant of the metal oxide which is used as coloring agent is different from that of zirconia, residual stress or thermal stress is produced at the interface between the zirconia particles and metal oxide during sintering. Therefore, voids or cracks are generated inside the crystal of colored zirconia sintered body. It lacks toughness or corrosion resistance or it loses strength. In addition, since metal oxide powder is added and mixed with the zirconia powder, it is difficult to attain uniform dispersion, and it becomes a factor for uneven color.

The object of this invention is to offer a manufacturing method for a colored zirconia sintered body which solves such problems and maintains mechanical and physical characteristics such as toughness or corrosion resistance. A variety of uniform colors are attained easily and inexpensively.

(Step for solution)

In this invention, the zirconia molded body is immersed in an acid solution where metal for coloring has been dissolved, and the metal for coloring is impregnated in the zirconia molded body. Then it is sintered.

(Function)

By immersing the zirconia molded body in an acid solution where metal for coloring has been dissolved, the metal for coloring can be impregnated uniformly and reliably. It is possible to acquire a colored zirconia sintered body without uneven color. If the metal for coloring is impregnated using this method, a sintered body with a low void ratio inside the crystal can be acquired. Physical characteristics such as strength or corrosion resistance are excellent. Also according to this invention, the work is simple and cost can be kept low.

In the following, this invention is going to be explained in detail.

First, a zirconia molded body is prepared. Specifically, stabilizers, sintering agents, etc., are added to zirconium oxide ( $\text{ZrO}_2$ , zirconia) powder if necessary, and they are mixed to form a mixed powder starting material. Next, this mixed powder is used to fill a metal mold, and a zirconia molded body is acquired by applying pressure. The zirconia powder should have a 0.2 to 0.5  $\mu\text{m}$  particle diameter. A good stabilizer is yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), and 2 to 4 mol % is added to the zirconia. 2 to 10 wt. % aluminum oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) may be added as a sintering assistance agent. The molding process for the zirconia molded body can use pressures of 100 to 300 MPa by conventional methods that use a metal mold. Usually, it is a molded sheet. However, you can use a doctor blade method, etc.

Meanwhile, an acid solution for the metal for coloring is also prepared. The metal is selected depending on the desired color. It is possible to use nickel (Ni, pale green),

vanadium (V, yellow), chromium (Cr, pink), cobalt (Co, blue), etc. These metals should be made into powder with 10 to 100  $\mu\text{m}$  particle diameter by mechanical means to enhance solubility. It is better to use a product with higher purity if possible. The acid solvent which dissolves the metal powder may be a solvent made of a strong acid such as concentrated hydrochloric acid, concentrated sulfuric acid, concentrated nitric acid and water. The ratio of acid and water and the concentration of metal powder in the acid solution is not specifically restricted as long as the metal powder can be dissolved completely. However, from the point of view of solution viscosity, workability, and impregnation efficiency, it is more convenient to follow these steps. First, metal powder is dissolved by adding a mixed solvent with high acid concentration to metal powder gradually. After it is completely dissolved, pure water is added and it is diluted. A solution with 0.05 to 10 wt. % metal is made.

In addition to acid solutions of metal powder, you can use salt water solutions such as nitrates or chlorides of these metals.

Next, the zirconia molded body is impregnated using this metal solution. When the metal is immersed, pressure should be reduced to promote impregnation of the metal. Specifically, the molded body is put into an autoclave. After impregnation is done for 10 to 30 minutes at approximately  $10^{-2}$  Torr, it is returned to normal pressure.

After this impregnation treatment, the molded body is sintered for 1 to 4 hours at approximately 1400 to 1600°C, and the desired sintered body is acquired. Sintering can be done by heating only. However, if you sinter the part by applying pressure while heating such as hot pressing or HIP (hot isostatic pressing), sintering is completed at a lower temperature. In addition, the ratio of voids in the sintered body becomes even lower. It is possible to acquire a dense sintered body with small particles and high strength.

In addition, depending on the application, it is possible to use a hot isostatic pressing method to reduce the void ratio in the molded body even more, strengthen bonding between particles, and improve mechanical strength. However, since this hot isostatic pressing method is administered in an inert atmosphere such as argon gas, etc., the acquired sintered body changes to black.

Accordingly, after this hot isostatic pressing, the part should be annealed in an oxide atmosphere to remove residual stress inside the crystal and improve strength. At the same time, the part which has been discolored by hot isostatic pressing is returned to the original color. A brightly colored sintered body can be acquired.

According to this method, it is possible to acquire a colored zirconia sintered body with uniform bright color without reducing mechanical and physical properties. With this method, the zirconia sintered body can be manufactured inexpensively by an easy method.

In the following, this invention is going to be explained in more detail using examples of practice.

#### Example of practice (Example of practice 1)

Zirconia powder contained 3 mol % of a yttrium oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) stabilizer. 4-wt. % of aluminum oxide ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) was added as a sintering agent. This mixed powder was used to mold 5 mm thick sheet acquired after applying 200 MPa pressure in a metal mold.

Meanwhile, a solvent containing 10 g of Ni metal (purity: 99.99 %) was weighed. Next, 50 ml of concentrated hydrochloric acid and 50 ml of pure water was added gradually, and they were dissolved. After the mixed powder was completely dissolved, this original liquid (concentration: 10 wt. %) was diluted by pure water, and its concentration was set to 0.25 wt. %.

A zirconia molded body which had been prepared beforehand was immersed in this acid solution. The metal was impregnated by a reduced pressure method. It should be dried for 30 minutes at normal pressure and at 100°C to adjust the color without changing the concentration of metal Ni.

After this impregnation treatment, sintering was done for 2 hours at 1500°C under gas atmosphere, and the sintered body of example of practice 1 was acquired.

(Examples of practice 2 to 4)

The same procedures as example of practice 1 were followed, except that vanadium (V), chromium (Cr), and cobalt (Co) were used instead of nickel, and a sintered body was acquired. These samples were adopted as example of practice 2, example of practice 3, and example of practice 4.

(Example of practice 5)

The sintered body acquired in example of practice 1 was also heated and pressed by a hot isostatic pressing method under argon atmosphere, 1450°C temperature, and 150 MPa pressure. This was adopted as example of practice 5.

(Example of practice 6)

The sintered body of example of practice 5 was also annealed for 1 hour at 1100°C under oxygen atmosphere.

(Example of comparison 1)

The zirconia molded body used in example of practice 1 was not colored, but it was sintered to form the sintered body of example of comparison 1.

(Example of comparison 2)

Nickel oxide (NiO) was used as a coloring agent. After this was added and mixed with zirconia powder, it was molded and sintered, and the sintered body of example of comparison 2 was acquired.

(Test example)

The sintered bodies of the examples of practice and examples of comparison above were observed for color tone visually. Vicker's hardness, bending strength, toughness, and void ratios were measured. Results are shown in table 1.

table 1

		color tone (uniformity)	Vicker's hardness (GPa)	bending strength (GPa)	toughness (MN/π <sup>1.5</sup> )	void rate (%)

ex. of practice	1	green (uniform)	10.0	0.59	4.1	2
	2	pink (uniform)	9.9	0.60	3.9	2
	3	blue (uniform)	9.9	0.59	4.0	2
	4	yellow (uniform)	10.1	0.60	4.0	2
	5	black (uniform)	12.3	1.58	4.8	≤0.5
	6	green (uniform)	12.5	1.60	5.0	≤0.5
ex. of comparison	1	white	10.0	0.59	4.0	2
	2	green (uneven)	9.0	0.50	3.5	3 to 4

As is obvious from table 1 above, the examples of practice manufactured according to the method of this invention formed sintered bodies with uniform, vivid color without reducing Vicker's hardness, bending strength, or toughness compared to example of comparison 1 where coloring was not done. Especially, in example of practice 5 where hot isostatic pressing was done after sintering and example of practice 6 where an annealing process was done, the void rate was lowered, and Vicker's hardness and bending strength were improved. Sintered bodies with better characteristics was acquired. Compared to this, the sintered body of example of comparison 2 manufactured by a method of the prior art showed uneven color, and a uniform color tone was not acquired.

(Effects of this invention)

In the manufacturing method for a colored zirconia sintered body of this invention, the zirconia molded body is immersed in an acid solution containing a metal for coloring, and the metal for coloring is impregnated in the zirconia molded body and it is sintered. Therefore, without reducing mechanical and physical properties such as strength and corrosion resistance, a colored zirconia sintered body with uniform, vivid color can be acquired. This method is also inexpensive and simple.

Applicant: Yamaha K.K.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-5366

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 04 B 35/48  
41/88

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)1月11日

Z 7412-4G  
U 7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 着色ジルコニア焼結体の製造方法

⑮ 特 願 平1-138217

⑯ 出 願 平1(1989)5月31日

⑰ 発 明 者 土 屋 一 広 静岡県浜松市中沢町10番1号 ヤマハ株式会社内

⑱ 出 願 人 ヤマハ株式会社 静岡県浜松市中沢町10番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 志賀 正武 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

着色ジルコニア焼結体の製造方法

2. 特許請求の範囲

ジルコニア成形体を、着色用金属を溶解した酸溶液中に浸漬して、ジルコニア成形体上に記着色用金属を含浸せしめた後、これを焼結することを特徴とする着色ジルコニア焼結体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、キッチンカウンター、テーブル等の室内建材の表面材や時計の文字盤などの装飾部材、あるいはゴルフシューズのスパイク、スキー用ストックの先端部等の各種スポーツ用具の補強部材などに好適に用いられる着色ジルコニア焼結体の製造方法に関し、特に優れた機械的、物理的特性を維持し、容易かつ安価な方法で均一に確実に着色することができるようにするものである。

〔従来の技術〕

従来一般に、カラフルな色調を有する着色ジルコニア焼結体の製造方法として、ジルコニアに、所望の色調に応じて酸化クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、酸化コバルト( $\text{CoO}$ )、酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )等の金属酸化物からなる着色剤を添加し、混合した後焼結する方法が広く採用されていた(特開昭59-105055、特開昭62-59571号公報)。

〔発明が解決しようとする課題〕

ところがこのような方法によると、着色剤として用いられている金属酸化物の熱膨張係数や弾性定数がジルコニアのそれと異なっているために、焼結時に、ジルコニア粒子と上記各金属酸化物との接触界面において残留応力や熱応力が発生し、得られた着色ジルコニア焼結体の結晶体内部に空孔や亀裂が生じて、強靱性や耐食性を欠いたり、また強度低下を招いたりするなどの不都合があった。またこれらの金属酸化物を粉末状態でジルコニア粉末に添加、混合する作業を行うので、均一な分散を行うことが難しく、色むらの原因となり易

い問題もあった。

本発明では、このような課題を解消し、強度性や耐食性等の機械的、物理的特性を維持しつつ、容易かつ安価な方法で、均一にかつ確実に着色でき、多種の色調のジルコニア焼結体を得ることのできる着色ジルコニア焼結体の製造方法を提供することを目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

本発明では、ジルコニア成形体を、着色用金属を溶解した酸溶液中に浸漬して、ジルコニア成形体に上記着色用金属を含浸せしめた後、これを焼結することをその解決手段とした。

〔作用〕

このように、ジルコニア成形体を、着色用金属を溶解した酸溶液中に浸漬することによって、着色用金属を均一に確実に含浸させることができ、色むらの発生のない着色ジルコニア焼結体を得ることができる。またこの方法にしたがって着色用金属を含浸すれば、結晶体内部の空孔率の低い焼結体を得られ、強度や耐食性などにおいて優れた

ものが用いられてもよい。

一方、着色用金属の酸溶液を調整する。金属としては、目的、用途に応じて所望の色調を呈する金属を選んで使用すればよく、ニッケル(Ni、青緑色)、バナジウム(V、黄色)、クロム(Cr、ピンク色)、コバルト(Co、青色)などを用いることができる。これらの金属は、溶解性等の点から、機械的手段などにより粒径10～100 $\mu$ m程度の粉末状とされた後に使用されることが望ましく、またできる限り高純度のものが用いられるのが良い。また、これらの金属粉末を溶解させる酸溶液には、硫酸、硝酸、濃硝酸等の強酸と水との混合溶液が好適に用いられる。この酸と水との混合比およびこの酸溶液中の金属粉末の濃度は、上記金属粉末が完全に溶解される程度であれば特に限定はされないが、溶液粘度、作業性、含浸効率などの点から、まず金属粉末に酸濃度の高い混合溶液を徐々に加えながら金属粉末を溶かし、完全に溶解した後、純水を加えて希釈し、金属濃度0.05～10重量%程度の溶液とするなどの手順を

特性が発現する。またこの方法によれば、作業も簡単でかつコストも低く抑えることができる。

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、ジルコニア成形体を用意する。具体的には、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ 、ジルコニア)粉末に、必要に応じて安定化剤、焼結助剤などを添加し混合して、原料となる混合粉末を作成した後、この混合粉末を成形用金型に充填し、加圧してジルコニア成形体を得る。ここで上記ジルコニア粉末には、粒径0.2～0.5 $\mu$ m程度の粉末が好適に用いられる。また上記安定化剤には酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )などが好適に用いられて、上記ジルコニアに対して2～4モル%程度添加され、また焼結助剤には酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )などが2～10重量%程度添加されて使用される。また上記ジルコニア成形体を得るための成形法としては、成形金型を用いた通常の加圧法によって、100～300MPa程度の圧力を与えて加圧する方法が採用されて、通常シート状などの成形体とされるが、これ以外にもドクターブレード法な

らと割合がよい。

尚、このような金属粉末の酸溶液以外にも、これら金属の硝酸塩、塩化物などの塩水溶液を用いてもよいことはもちろんである。

次いで、この金属溶液中に、上記ジルコニア成形体を浸漬させる。浸漬に際しては、金属の含浸を促進するために減圧法を採用することが望ましい。具体的には、この成形体をオートクレーブの中に入れ、10<sup>-3</sup>Torr程度の真空度で10～30分間程度含浸を行った後、常圧に戻す方法が用いられる。

この含浸処理の後、上記成形体を1400～1600℃程度の温度で1～4時間焼結して、目的の焼結体を得る。焼結はこのように加熱のみによって行ってもよいが、ホットプレス法やHIP法(静水圧プレス法)などのように加熱と同時に加圧を行って焼結する方法を採用すると、より低温で焼結が完了する利点がある他、焼結体の空孔率がより低くなり、緻密で細粒の構造を有し、高い強度の焼結体を得ることができる。

さらに、目的、用途によっては、熱間静水圧プレス法により加熱加圧して成形体内の空孔率をさらに減少させ、粒子間の結合を強めて機械的強度を向上させることもできる。ただし、この熱間静水圧プレス法は、アルゴンガス等の非酸化雰囲気で行うため、得られた焼結体は黒色に変色する。

したがってこの熱間静水圧プレスの後には、さらに酸化雰囲気中でアニール処理を施すことが望ましく、これによって結晶内部の残留応力を除去して強度を向上させるとともに、上記熱間静水圧プレスによって変色した色合いを元に戻して鮮やかに着色した焼結体を得ることができる。

このような方法によれば、機械的、物理的特性を低下させることなく、均一でしかも鮮やかに着色された着色ジルコニア焼結体を得ることができる利点がある。またこの方法では、簡便な方法により安価に目的のジルコニア焼結体を製造できる利点もある。

以下、実施例を示して、本発明を詳しく説明する。

得た。

#### (実施例2～4)

実施例1において、金属ニッケルの代わりにバナジウム(V)、クロム(Cr)、コバルト(Co)を用いた以外は同様にして焼結体を得、それぞれ実施例2、実施例3、実施例4とした。

#### (実施例5)

実施例1で得られた焼結体をさらに熱間静水圧プレス法により、アルゴン雰囲気下で温度1450℃、圧力150MPaで加熱加圧して、実施例5とした。

#### (実施例6)

実施例5の焼結体をさらに、酸素雰囲気中で、1100℃で1時間アニール処理を行い、実施例6とした。

#### (比較例1)

実施例1で用いたジルコニア成形体に着色を行わず、そのまま焼結して比較例1の焼結体を得た。

#### (比較例2)

### [実施例]

#### (実施例1)

ジルコニア粉末に安定化剤として酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )を3モル%含有せしめ、焼結助剤として酸化アルミニウム( $Al_2O_3$ )を4重量%添加してなる混合粉末を用いて、成形金型により圧力200MPaで加圧して厚さ5mmのシート状の成形体を得た。

一方、金属Ni(純度99.99%)を10g秤量し、これに濃塩酸50mlと純水50mlの混合溶液を徐々に加えながら溶解し、上記混合粉末が完全に溶解した後、この原液(濃度10重量%)を純水にて希釈し、濃度0.25重量%とした。

この酸溶液中に、先に用意されたジルコニア成形体を浸漬し、減圧法により上記金属を含浸させた。その後、常圧および100℃で30分間乾燥させると、金属Niの濃度に変動を及ぼさず、また色調を整えるためにも好ましい。

この含浸処理後、空気雰囲気下で1500℃の温度で、2時間焼結を行い、実施例1の焼結体を得た。

着色剤として酸化ニッケル( $NiO$ )粉末を用い、これをジルコニア粉末に添加、混合した後、成形し、焼結して、比較例2の焼結体を得た。

#### (試験例)

以上のようにして得られた実施例および比較例の焼結体を用いて、それぞれの着色の色調を目視により観察し、さらにビッカース硬度、抗折力、破壊靱性および空孔率を測定し、結果をまとめて第1表に示した。

(以下、空白)



第 1 表

		色調 (均一性)	ビッカース 硬度 (GPa)	抗折 力 (GPa)	破壊 靱性 (MJ/m <sup>2</sup> )	空孔 率 (%)
実 施 例	1	緑(均一)	10.0	0.59	4.1	2
	2	ピンク(〃)	9.9	0.60	3.9	2
	3	青(〃)	9.9	0.59	4.0	2
	4	黄(〃)	10.1	0.60	4.0	2
	5	黒(〃)	12.3	1.58	4.8	40.5
	6	緑(〃)	12.5	1.60	5.0	40.5
比 較 例	1	白	10.0	0.59	4.0	2
	2	緑 (不均一)	9.0	0.50	3.5	3~4

第1表より明らかなように、この発明の方法に従って製造した実施例においては、着色を行わなかった比較例1に比べ、そのビッカース硬度、抗折力、破壊靱性ともに低下することなく、いずれも均一にかつ鮮やかに着色された焼結体を得られ

た。特に焼結後に熱間静水圧プレスを行った実施例5およびその後にさらにアニール処理を行った実施例6にあっては、空孔率が低下してビッカース硬度および抗折力が向上し、より特性の優れた焼結体を得られた。これに比較して、従来方法により製造された比較例2の焼結体においては、色むらが発生し、均一な色調の焼結体は得られなかった。

#### 【発明の効果】

以上説明したように、本発明の着色ジルコニア焼結体の製造方法は、ジルコニア成形体を、着色用金属を溶解した酸溶液中に浸漬して、ジルコニア成形体に上記着色用金属を含浸せしめた後、焼結するものである。従って、強度、耐食性等の機械的、物理的特性を低下させることなく、均一でしかも鮮やかに着色された着色ジルコニア焼結体を得ることが出来る利点がある。またこの方法では、簡便な方法により安価に目的のジルコニア焼結体を製造できる利点もある。

出願人 ヤマハ株式会社